

- CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- FRENZ, B. A. (1981). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*, 4th ed., version 18. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 501–510.
- JONSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- LAI, T.-F. & MAK, TH. C. W. (1983). *Z. Kristallogr.* **165**, 105–115.
- LE QUERLER, J. F., BOREL, M. M. & LECLAIRE, A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2299–2300.
- MICHELET, A., VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 2171–2175.
- MOTHERWELL, W. D. S. & CLEGG, W. (1978). *PLUTO78*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- ORIOLO, P. L. & LIP, H. C. (1974). *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 477–480.
- PICKARDT, J. (1981). *Z. Naturforsch. Teil B*, **36**, 1225–1227.
- PICKARDT, J. & DROAS, P. (1985). *Z. Naturforsch. Teil B*, **40**, 1756–1758.
- PICKARDT, J. & RAUTENBERG, N. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 1569–1572.
- PICKARDT, J. & SCHENDLER, T. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 930–932.
- RICHARD, P., BOULANGER, A., GUEDON, J.-F., KASOWSKI, W. J. & BORDELEAU, C. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1310–1316.
- SATCHELL, D. P. N. & WARDELL, J. L. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 4296–4300.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Program for crystal structure solution. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- SOMMER, H.-U. (1986). Thesis, Technische Univ., Berlin, Federal Republic of Germany.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1981). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 69–73.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A24**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 363–365

## Structure Cristalline des *cyclo*-Tétraphosphates Pentahydrates: $M^{\text{II}}\text{Ag}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$ )

PAR M. SOUA

*Institut Supérieur des Textiles de Ksar-Hellal 5070, Tunisie*

ET A. JOUINI ET M. DABBABI

*Faculté des Sciences et Techniques, Département de Chimie, 5000 Monastir, Tunisie*

(Reçu le 15 février 1988, accepté le 11 octobre 1988)

**Abstract.**  $M_r = 680.84$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 15.712$  (3),  $b = 7.263$  (1),  $c = 12.619$  (3) Å,  $\beta = 91.85$  (1)°,  $V = 1439.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 3.141$ ,  $D_m = 3.162$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu = 2.237$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1308$ , room temperature.  $R = 0.042$  for 3551 independent reflexions. The Co atoms are octahedrally surrounded by two water molecules and four O atoms, forming infinite linear chains parallel to the  $c$  axis with a period  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{P}_4\text{O}_{12}]^2$ .  $\text{Co}(2)\text{O}_6$  shares the  $O(E31)$ ,  $O(E41)$ ,  $O(W2)$  face with  $\text{Ag}(2)\text{O}_6$  which is linked to  $\text{Ag}(1)\text{O}_6$  by the corner  $O(E42)$ .  $\text{Co}(1)\text{O}_6$  is linked to  $\text{Ag}(1)\text{O}_6$  by the edge  $O(E11)$ – $O(E21)$ . Indeed, polyhedra of associated cations form another infinite chain parallel with the  $a$  axis:  $\text{CoO}_6$  octahedra are at the intersection of these two perpendicular infinite chains.

**Introduction.** Les *cyclo*-tétraphosphates correspondant à la formule générale  $M^{\text{II}}M_2^{\text{I}}\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $M^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}$  et  $M^{\text{I}} = \text{monovalent}$ ) sont peu connus. On ne peut guère

citer que:  $\text{NiM}_2^{\text{I}}\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $M^{\text{I}} = \text{K}, \text{NH}_4$ ) (Jouini, Durif & Dabbabi, 1985) et  $M^{\text{II}}\text{K}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $M^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) (Jouini, Soua & Dabbabi, 1987). Dans la présente étude nous décrivons la structure cristalline des pentahydrates  $M^{\text{II}}\text{Ag}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $M^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}$ ). Des cristaux de  $\text{CoAg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sont obtenus par la méthode des résines échangeuses d'ions (Jouini & Durif, 1983).

**Partie expérimentale.** Prisme de section  $0,18 \times 0,20 \times 0,23$  mm; appareillage Philips PW 1100; monochromateur: graphite; paramètres cristallins obtenus avec 25 réflexions ( $10 < \theta < 12^\circ$ ); domaine des mesures:  $3$  à  $30^\circ$  ( $\theta$ ); type de balayage:  $\omega$ ; domaine de balayage:  $(1,2 + 0,2\text{tg}\theta)^\circ$ ; vitesse de balayage  $0,03^\circ \text{ s}^{-1}$ ; réflexions de références: 611, 312 et 352, variation négligeable; temps de mesure du fond contenu: 10 s; nombre de réflexions mesurées: 6779 ( $h: -28 \cdot 28, k: -13 \cdot 13, l: 0 \cdot 22$ ); nombre de réflexions indépendantes: 3551;  $R_{\text{int}} = 0,039$ ; correction de Lorentz–polarisation;

aucune correction d'absorption. La structure a été déterminée par des méthodes classiques: exploitation de la fonction tridimensionnelle de Patterson et synthèses

de Fourier successives. Après élimination de 541 réflexions correspondant à  $F_o > 3\sigma(F)$ , l'affinement basé sur  $F$  utilisant les facteurs thermiques anisotropes conduit à  $R = 0,042$ ;  $wR = 0,047$ ;  $S = 1,03$ . Un schéma de pondération unitaire a été utilisé;  $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,00$ ;  $\Delta\rho_{max} = 0,38 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Les facteurs de diffusion atomique et valeurs de  $f'$  et  $f''$  sont ceux des atomes neutres (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

Tableau 1. *Coordonnées atomiques finales et coefficients d'agitation thermique  $B_{eq}$*

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j a_i \cdot a_j \beta_{ij}$$

|        | x           | y           | z           | $B_{eq}(\text{Å}^2)$ |
|--------|-------------|-------------|-------------|----------------------|
| Ag(1)  | 0,23041 (3) | 0,04648 (9) | 0,05960 (5) | 2,51 (1)             |
| Ag(2)  | 0,33728 (3) | 0,74504 (8) | 0,89117 (4) | 2,35 (1)             |
| Co(1)  | 0           | 0           | 0           | 0,97 (2)             |
| Co(2)  | 0           | 0           | 0,5         | 0,98 (2)             |
| P(1)   | 0,87516 (8) | 0,2786 (2)  | 0,1283 (1)  | 0,93 (2)             |
| P(2)   | 0,94162 (8) | 0,6423 (2)  | 0,8617 (1)  | 0,94 (2)             |
| P(3)   | 0,93921 (8) | 0,6335 (2)  | 0,6296 (1)  | 0,93 (3)             |
| P(4)   | 0,87782 (2) | 0,2862 (2)  | 0,3635 (1)  | 0,96 (2)             |
| O(L23) | 0,5707 (2)  | 0,2245 (6)  | 0,7564 (3)  | 1,21 (7)             |
| O(E31) | 0,5776 (2)  | 0,2825 (6)  | 0,9500 (3)  | 1,25 (7)             |
| O(E21) | 0,5776 (3)  | 0,2965 (6)  | 0,5662 (3)  | 1,40 (7)             |
| O(E12) | 0,6993 (2)  | 0,9017 (6)  | 0,3869 (3)  | 1,38 (7)             |
| O(E41) | 0,6099 (2)  | 0,6254 (6)  | 0,0633 (3)  | 1,23 (7)             |
| O(E22) | 0,6031 (2)  | 0,9649 (6)  | 0,6268 (3)  | 1,28 (7)             |
| O(L12) | 0,5417 (2)  | 0,9064 (5)  | 0,3694 (3)  | 1,08 (7)             |
| O(L14) | 0,8784 (2)  | 0,1966 (6)  | 0,2469 (3)  | 1,21 (7)             |
| O(E11) | 0,6139 (2)  | 0,6185 (6)  | 0,4444 (3)  | 1,24 (7)             |
| O(E34) | 0,5397 (2)  | 0,9159 (5)  | 0,1324 (3)  | 1,14 (7)             |
| O(E32) | 0,6076 (2)  | 0,9579 (6)  | 0,8821 (3)  | 1,40 (7)             |
| O(E42) | 0,6961 (2)  | 0,9100 (6)  | 0,1243 (3)  | 1,35 (7)             |
| O(W1)  | 0,0036 (3)  | 0,8453 (6)  | 0,1391 (3)  | 1,42 (7)             |
| O(W2)  | 0,4823 (3)  | 0,3567 (7)  | 0,1380 (4)  | 1,98 (9)             |
| O(W3)  | 0,7652 (3)  | 0,1278 (8)  | 0,5896 (4)  | 2,5 (1)              |
| O(W4)  | 0,6553 (3)  | 0,2474 (6)  | 0,3007 (4)  | 1,87 (8)             |
| O(W5)  | 0,2189 (4)  | 0,8168 (8)  | 0,1887 (5)  | 3,8 (1)              |

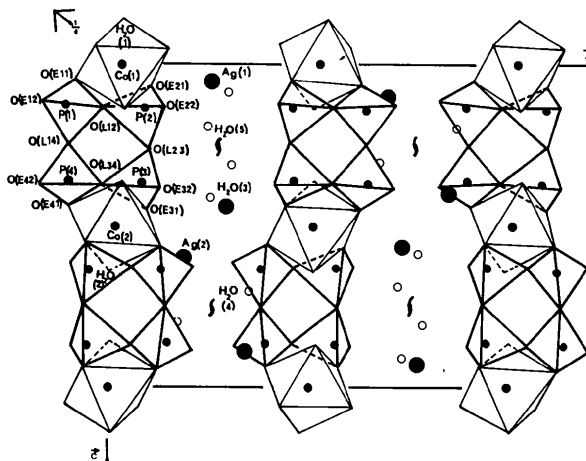


Fig. 1. Projection de l'arrangement atomique de  $CoAg_2P_4O_{12} \cdot 5H_2O$  selon b.

Tableau 2. *Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans un cycle  $P_4O_{12}$  et dans les polyèdres de coordination du cobalt et de l'argent*

|  |            |                          |  |                                    |        |                                    |           |           |           |
|--|------------|--------------------------|--|------------------------------------|--------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Tétraèdre P(1)O<sub>4</sub></b>           |            |                          |  | <b>Tétraèdre P(2)O<sub>4</sub></b> |        |                                    |           |           |           |
| P(1)   | O(L12)     | O(L14)                   | O(E11)                                       | O(E12)                             | P(2)   | O(L12)                             | O(L23)    | O(E21)    | O(E22)    |
| O(L12)                                       | 1,601 (4)  | 2,483 (6)                | 2,546 (6)                                    | 2,479 (5)                          | O(L12) | 1,612 (4)                          | 2,522 (5) | 2,540 (6) | 2,462 (5) |
| O(L14)                                       | 1,01,3 (2) | 1,609 (4)                | 2,486 (6)                                    | 2,535 (6)                          | O(L23) | 1,03,0 (2)                         | 1,612 (4) | 2,463 (6) | 2,558 (6) |
| O(E11)                                       | 110,6 (2)  | 106,4 (2)                | 1,495 (4)                                    | 2,573 (6)                          | O(E21) | 110,4 (2)                          | 105,5 (2) | 1,480 (4) | 2,554 (6) |
| O(E12)                                       | 107,0 (2)  | 110,2 (2)                | 119,8 (1)                                    | 1,480 (4)                          | O(E22) | 105,6 (2)                          | 111,7 (2) | 119,5 (2) | 1,477 (4) |
| P(1)—O 1,546                                 |            |                          |  | P(2)—O 1,538                       |        |                                    |           |           |           |
| <b>Tétraèdre P(3)O<sub>4</sub></b>           |            |                          |  | <b>Tétraèdre P(4)O<sub>4</sub></b> |        |                                    |           |           |           |
| P(3)   | O(L23)     | O(L34)                   | O(E31)                                       | O(E32)                             | P(4)   | O(L14)                             | O(L34)    | O(E41)    | O(E42)    |
| O(L23)                                       | 1,595 (4)  | 2,484 (5)                | 2,479 (5)                                    | 2,588 (6)                          | O(L14) | 1,609 (4)                          | 2,527 (5) | 2,452 (5) | 2,557 (6) |
| O(L34)                                       | 1,01,3 (2) | 1,618 (4)                | 2,535 (5)                                    | 2,489 (5)                          | O(L34) | 1,03,8 (2)                         | 1,602 (4) | 2,548 (6) | 2,463 (5) |
| O(E31)                                       | 106,7 (2)  | 109,0 (2)                | 1,495 (4)                                    | 2,558 (6)                          | O(E41) | 104,2 (2)                          | 110,5 (2) | 1,498 (4) | 2,576 (6) |
| O(E32)                                       | 112,7 (2)  | 107,0 (2)                | 118,8 (2)                                    | 1,477 (4)                          | O(E42) | 116,6 (2)                          | 106,0 (2) | 119,7 (2) | 1,481 (4) |
| P(3)—O 1,546                                 |            |                          |  | P(4)—O 1,548                       |        |                                    |           |           |           |
| P(1)—P(2) 2,934 (2)                          |            | P(1)—P(2)—P(3) 91,59 (5) |  | P(1)—O(L12)—P(2) 131,9 (3)         |        | P(1)—O(L14)—P(4) 134,4 (3)         |           |           |           |
| P(1)—P(4) 2,967 (2)                          |            | P(2)—P(1)—P(4) 88,38 (5) |  | P(3)—O(L34)—P(4) 131,2 (3)         |        | P(2)—O(L23)—P(3) 131,9 (3)         |           |           |           |
| P(2)—P(3) 2,929 (2)                          |            | P(1)—P(4)—P(3) 90,87 (5) |  |                                    |        |                                    |           |           |           |
| P(3)—P(4) 2,932 (2)                          |            | P(2)—P(3)—P(4) 89,15 (5) |  |                                    |        |                                    |           |           |           |
| <b>Octaèdre Co(1)O<sub>6</sub></b>           |            |                          | <b>Octaèdre Co(2)O<sub>6</sub></b>           |                                    |        | <b>Polyèdre Ag(1)O<sub>6</sub></b> |           |           |           |
| 2 × Co(1)—O(E21) 2,074 (4)                   |            |                          | 2 × Co(2)—O(E31) 2,104 (2)                   |                                    |        | Ag(1)—O(E21) 2,661 (4)             |           |           |           |
| 2 × Co(1)—O(E11) 2,126 (4)                   |            |                          | 2 × Co(2)—O(E41) 2,088 (4)                   |                                    |        | Ag(1)—O(E11) 2,594 (4)             |           |           |           |
| 2 × Co(1)—O(W1) 2,083 (4)                    |            |                          | 2 × Co(2)—O(W2) 2,055 (5)                    |                                    |        | Ag(1)—O(E32) 2,628 (4)             |           |           |           |
| 2 × O(E21)—O(E11) 2,866 (6)                  |            |                          | 2 × O(E31)—O(E41) 2,907 (6)                  |                                    |        | Ag(1)—O(E42) 2,644 (4)             |           |           |           |
| 2 × O(E21)—O(W1) 2,872 (6)                   |            |                          | 2 × O(E31)—O(W2) 2,895 (6) et 2,987 (6)      |                                    |        | Ag(1)—O(W3) 2,455 (6)              |           |           |           |
| 2 × O(E11)—O(W1) 2,886 (6)                   |            |                          | 2 × O(E41)—O(W2) 2,972 (6) et 2,887 (6)      |                                    |        | Ag(1)—O(W5) 2,343 (6)              |           |           |           |
| 2 × O(E21)—Co(1)—O(E11) 94,0 (2) et 86,0 (2) |            |                          | 2 × O(E31)—Co(2)—O(E41) 92,2 (2) et 87,8 (2) |                                    |        | <b>Polyèdre Ag(2)O<sub>6</sub></b> |           |           |           |
| 2 × O(E11)—Co(1)—O(W1) 87,4 (2) et 92,6 (2)  |            |                          | 2 × O(E31)—Co(2)—O(W2) 91,8 (2) et 88,2 (2)  |                                    |        | Ag(2)—O(E31) 2,382 (4)             |           |           |           |
| 2 × O(E11)—Co(1)—O(W1) 93,4 (2) et 86,6 (2)  |            |                          | 2 × O(E41)—Co(2)—O(W2) 91,7 (2) et 88,3 (2)  |                                    |        | Ag(2)—O(E12) 2,415 (4)             |           |           |           |
|  |            |                          |  |                                    |        | Ag(2)—O(E41) 2,868 (4)             |           |           |           |
|  |            |                          |  |                                    |        | Ag(2)—O(E42) 2,566 (4)             |           |           |           |
|  |            |                          |  |                                    |        | Ag(2)—O(W2) 2,963 (5)              |           |           |           |
|  |            |                          |  |                                    |        | Ag(2)—O(W4) 2,428 (5)              |           |           |           |

La contribution des atomes d'hydrogène a été négligée pour les molécules d'eau. Les calculs sont effectués sur ordinateur PDP 11-34 utilisant les programmes *SDP* (Enraf-Nonius, 1980).

**Discussion.** Une projection (010) de la structure est représentée sur la Fig. 1. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermiques isotropes sont donnés dans le Tableau 1.\* Les anions cycliques de la maille sont reliés entre eux par les atomes de cobalt. L'ensemble des octaédres de coordination des atomes de cobalt et des groupements cycliques  $P_4O_{12}$  forment un enchaînement linéaire infini parallèle à la direction *c* et de période l'anion complexe  $[Co(H_2O)_2P_4O_{12}]^{2-}$ . Les atomes d'argent possèdent dans cette structure la coordinence 6. Leurs polyèdres de coordination mettent en commun le sommet O(E42). Ag(1)O<sub>6</sub> partage en outre l'arête O(E11)–O(E21) avec l'octaèdre Co(1)O<sub>6</sub>, alors que Ag(2)O<sub>6</sub> se lie à l'octaèdre Co(2)O<sub>6</sub> par la face O(E31)–O(E41)–O(W2). L'ensemble des cations associés définit un enchaînement infini perpendiculaire à la direction *c* (Fig. 2), tout en assurant la cohésion entre les chaînes précédentes. Les distances et angles des liaisons dans l'anion cyclique et les polyèdres de coordination des cations associés sont rassemblés dans le Tableau 2. L'anion cyclique possède la pseudo-

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 51486: 22 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

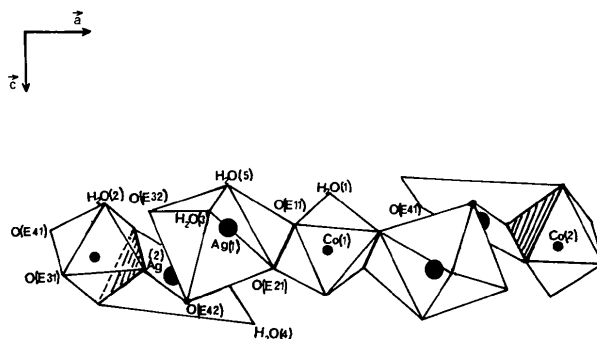


Fig. 2. Enchaînement des polyèdres de coordination des cations associés.

symétrie *m*. Les pseudo-miroirs sont parallèles au plan *ab* et placés en  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ . Les vibrations thermiques des atomes d'argent sont très anisotropes; leurs ellipsoïdes sont aplaties le long de la direction *a* de l'enchaînement.

#### Références

- Enraf-Nonius (1980). *Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)  
 JOUINI, A. & DURIF, A. (1983). *C. R. Acad. Sci. Sér. II*, **297**, 573–575.  
 JOUINI, A., DURIF, A. & DABBABI, M. (1985). *J. Solid State Chem.* **60**, 6–12.  
 JOUINI, A., SOUA, M. & DABBABI, M. (1987). *J. Solid State Chem.* **69**, 135–144.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 365–367

## The Structure of SrRuO<sub>3</sub> by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction

BY C. W. JONES, P. D. BATTLE\* AND P. LIGHTFOOT

*Department of Inorganic and Structural Chemistry, Leeds University, Leeds LS2 9JT, England*

AND W. T. A. HARRISON†

*Neutron Division, Rutherford-Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxon OX11 0QX, England*

(Received 4 July 1988; accepted 7 October 1988)

**Abstract.** SrRuO<sub>3</sub>,  $M_r = 236.7$ , orthorhombic, *Pbnm*. At  $T = 300$  K:  $a = 5.5670$  (1),  $b = 5.5304$  (1),  $c =$

$7.8446$  (2) Å,  $V = 241.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 6.510$  g cm<sup>-3</sup>. Final  $R_f = 8.4\%$ ,  $R_p = 3.08\%$ ,  $R_{wp} = 3.23\%$ ,  $\chi^2 = 2.47$ . The structure has been refined from high-resolution time-of-flight neutron powder diffraction data. It is a distorted, pseudo-cubic perovskite of the GdFeO<sub>3</sub> type.

\* Author to whom correspondence should be addressed.

† Present address: Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara, California 93106, USA.